

# Kemija Round Two

## Teorija molekulskih orbital

- Razvila se je neodvisno od teorije valenčne vezi
- Pri molekuli O<sub>2</sub> teorija valenčne vezi odpove: linearna, nopolarna in paramagnetna molekula (ki bi morala biti po TVV diamagnetna)
- Upošteva vse e<sup>-</sup>, Molekulske orbitale zasedajo v skladu s pravili za atomske orbitale
- Z linearno kombinacijo atomskih valovnih funkcij (AO) dobimo enako število molekulskih valovnih funkcija (MO)
- H<sub>2</sub>: linearno kombiniramo 2 atomski 1s valovni funkciji:
 
$$\psi_1 = N_1(\psi_A + \psi_B) \quad \sigma_{1s} \text{ vezavna orbitala}$$

$$\psi_2 = N_2(\psi_A - \psi_B) \quad \sigma_{1s}^* \text{ razvezna orbitala}$$
- e<sup>-</sup> v vezni orbitali prispevata k nastanku kemijske vezi, v razvezni orbitali pa k odboju
- S teorijo molekulskih orbital lahko razložimo paramagnetizem kisika

**Iz določenega števila atomskih orbital nastane enako število molekulskih orbital.**

### Red vezi

**Red vez = ½(st. veznih e<sup>-</sup> - st. razveznih e<sup>-</sup>)**

- Red vezi odraza moč vezi
- **Vendar:** B<sub>2</sub> in F<sub>2</sub> imata red vezi 1, a je v boru bistveno močnejša (B<sub>12</sub> ikozaedri povezani v mrežnato zgradbo, pri F<sub>2</sub> šibka enojna vez zaradi majhnosti F in odbojev med elektroni)
- N<sub>2</sub> ima red vezi 3, trojna vez (zelo močna)

## Molekulske vezi

Imenujemo jih tudi **medmolekulske** sile ali **van der Waalsove** vezi in so elektrostatske narave.

Energija teh vezi je bistveno manjša kot pri kemijskih vezeh:

Kovalentne vezi: več 100kJ/mol

Molekulske vezi: 1-10kJ/mol

**3 vrste molekulskih vezi:**

1. **Orientacijske**
2. **Indukcijske**
3. **Disperzijske**

Pri vseh vrstah molekulskih vezi **pada njihova moč s šesto potenco razdalje**.

**Hkrati so lahko prisotne vse tri vrste molekulskih vezi**, posamezni prispevki energije različni ampak celotna energija vezi pa bo vsota vse teh treh energij.

### 1. Orientacijske sile

So sorazmerne **dipolnemu momentu**. Polarne molekule se razporedijo tako, da je čim bolj ugodno (kot mali magneti).

### 2. Indukcijske sile

So sorazmerne **dipolnemu momentu polarne molekule in polarizabilnosti nepolarne molekule**. Naboj v nevtralni molekuli lahko inducira tudi prisotnost nabitega iona.

### 3. Disperzijske sile

So sorazmerne **polarizabilnosti molekul** (večji atomi in molekule imajo večjo polarizabilnost). So razlog za interakcijo med nepolarnimi molekulami

## Vodikova vez

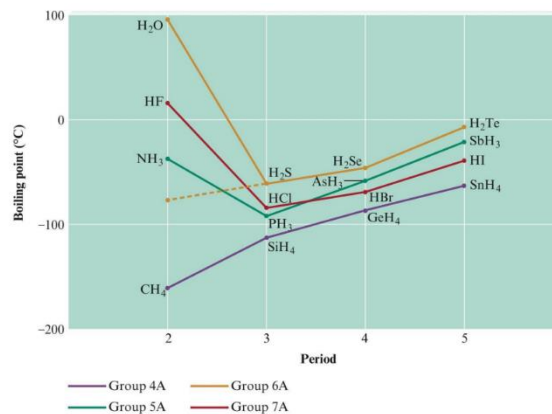
Nastane, kadar je **vodikov atom vezan na močno elektronegativen atom (O, N, F), ki močno privlači vezni elektronski par**. (Zaradi elektronegativnosti atoma je v okolici H atoma pozitivno polje ki privlači nevezni elektronski par) Njen pomen je zelo velik. Je zelo močna vez in določa veliko lastnosti spojin (npr. tališča, vrelišča ipd.)

### Primeri tipičnih vodikovih vezi:

F-H...N	N-H...N	O-H...N
F-H...O	N-H...O	O-H...O
F-H...F	N-H...F	O-H...F

Obstajata dva tipa vodikovih vezi:

- **Intramolekularne vodikove vezi:**  
Vodikova vez znotraj molekule same
- **Intermolekularne vodikove vezi:**  
Vodikova vez med dvema molekulama



**Klatrati** so zvrsti, ki imajo v svoji strukturi praznine, v katere se lahko ujamejo večje količine druge snovi. Tako se lahko v lahko v strukturi ledu ujamejo molekule metana. Liter trdnega klatrata lahko vsebuje okoli 170L plinastega metana.

## Tekočine in trdne snovi

Lastnosti tekočin so vmes med lastnostmi trdnih snovi in plinov (a bližje trdnim snovem)  
=> Večja sprememba v strukturi pri prehodu tekoče-plinasto kot trdno-tekoče

**Kondenzirani sistemi** = gostota trdnih snovi in tekočin se le malo spreminja s pritiskom

### Kako utekočinimo plin?

Pri dovolj nizki T močno povečamo P. Najvišja temperatura, pri kateri z zvišanjem P plin se lahko utekočinimo se imenuje **kritična temperatura**. Nad to temperaturo so delci preveč gibljivi, da bi jih utekočinili. Molekulske vezi zelo vplivajo na kritično temperaturo.

## Tekočine

Zaradi kinetične energije so molekule v tekočini razmeroma gibljive. Zato je tudi v tekočem stanju možna difuzija.

### 1. Viskoznost

To je **odpor tekočin proti temu, da bi tekle (»notranje trenje«)**. Tekočine z močnimi molekulskimi vezmi so bolj viskozne. Kompleksne molekule tudi povečujejo viskoznost.

### 2. Površinska napetost

Molekule na površini nimajo uravnoveženih privlačnih sil v vseh smereh. => ugodna je čim manjša površina (kroglasta kapljica)

**Pojavi, ki so povezani s površinsko napetostjo:**

#### 1. Omočenje površine:

Adhezijske sile delujejo med molekulami snovi in steno, kohezijske pa med molekulami snovi (držijo kapljico skupaj).

#### 2. Tvorba meniska

Polarna voda tvori konkavni (prevladujejo adhezijske sile), nepolarno živo srebro pa konveksni menisk (prevladujejo kohezijske sile)



#### 3. Kapilarni efekt

To je spontano dviganje polarnih tekočin v ozki cevi oz. kapilari. (Pomembno za gibanje vode v rastlinah, živalih in zemlji)

## Parni tlak

Nad vsako tekočino in tudi trdno snovjo je pri določeni temperaturi določeno število molekul v plinastem agregatnem stanju.

**Parni tlak** = tlak pare, ki je v dinamičnem ravnotežju s tekočino v zaprti posodi pri določeni T; eksponentno narašča s T

**Tekočina vre, ko parni tlak doseže vrednost zunanega tlaka.**

**Vrelišče je odvisno od M snovi in molekulskih vezi**

Npr. Parni tlak vode pri 25°C = 3,2 kPa, pri 100°C = 101 kPa

**Vrelišče** je temperatura, pri kateri je parni tlak tekočine enak normalnemu tlaku (101,3 kPa)

**Izparilna toplota** je toplota, ki jo moramo dovesti molu tekočine, da pri  $T_{\text{vrelišče}}$  in tlaku 101,3 kPa izpari

**Tališče** je temperature, pri kateri pri tlaku 101,3 kPa iz tekočine prične kristalizirati trdna snov.

**Talilna toplota** je toplota, ki jo moramo dovesti molu trdne snovi, da se pri  $T_{\text{vrelišče}}$  in tlaku 101,3 kPa raztali.

Računanje parnega tlaka- Clausius-Clapeyronova enačba

$$\ln\left(\frac{P_{vap,T_1}}{P_{vap,T_2}}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$P_{vap}$  = parni tlak

$\Delta H_{vap} = \Delta H_{izp}$  = izparilna entalpija

R = plinska konstanta

T = temperatura (v K)

## Fazni prehodi

To so prehodi med agregatnimi stanji

**Fazni diagram** je P(T) diagram, na katerem so prikazana ravnotežna stanja med različnimi fazami. Faze so ločene z vidnimi majhnimi ploskvami. Fazni diagrami prikazujejo, v kakšnem agregatnem stanju bo neka snov pri določenih pogojih.

### Fazni diagram vode:

Krivulje predstavljajo dvofazno področje (ravnotežje med agregatnimi stanji)

**Trojna točka** (0,01°C; 610Pa) : točka v faznem diagramu, kjer so v ravnotežju vse tri faze iste komponente (led, tekoča voda, para)

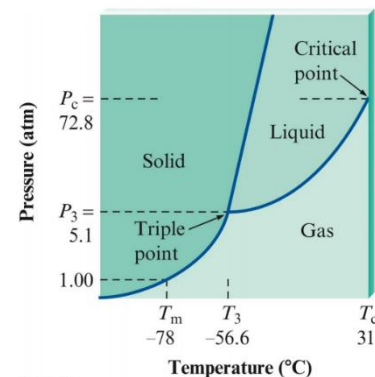
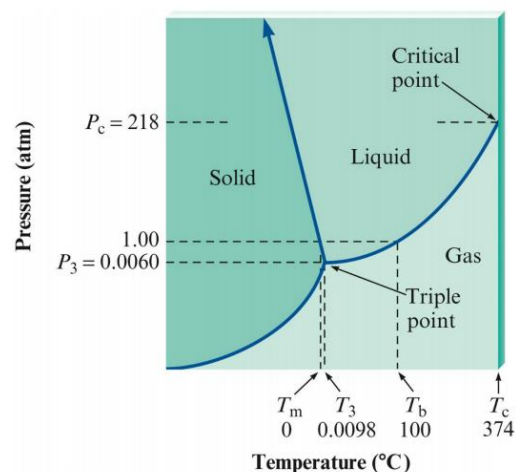
**Kritična temperatura:** Za vodo je 374°C, nad to temperaturo se vodne pare ne da utekočiniti niti če močno povečamo tlak

### Fazni diagram ogljikovega dioksida

Pri tlakih nižjih od 5.16 bar ali temperaturah nad(?) -57°C suhi led lahko le **sublimira**

Z naraščanjem tlaka se viša T vrelišča (v nasprotju z vodo) – posledica večje gostote CO<sub>2</sub> v trdnem kot v tekočem stanju.

Faza v območju nad  $P_{krit.}$  in  $T_{krit.}$  se imenuje **superkritična tekočina**. Pri teh pogojih plinasta in tekoča faza nista ločljivi.



## Trdne snovi

Imajo lastno obliko in določeno prostornino. Parni tlak je znatno manjši od parnega tlaka tekočin. Gradniki (ioni, atomi, molekule) so trdno povezan – niso več prosto gibljivo, nihajo okrog svojih leg

**Kristalinične** snovi: Urejena struktura; sestavni gradniki, tvorijo značilen pravilen motiv, ki se v prostoru periodično ponavljam. Glede na tip vezi med gradniki ločimo:

- Ionski
- Kovalentni
- Molekulski
- Kovinski kristal

**Amorfne** (nekristalinične) snovi: Imajo neurejen razpored gradnikov (zgradba podobna tekočini, le da gradniki niso prosto gibljivi).

## Kristali

Pravilna ponavljajoča se razporeditev gradnikov v teh dimenzijah. Vsak gradnik v kristalu je v povsem identični okolici.

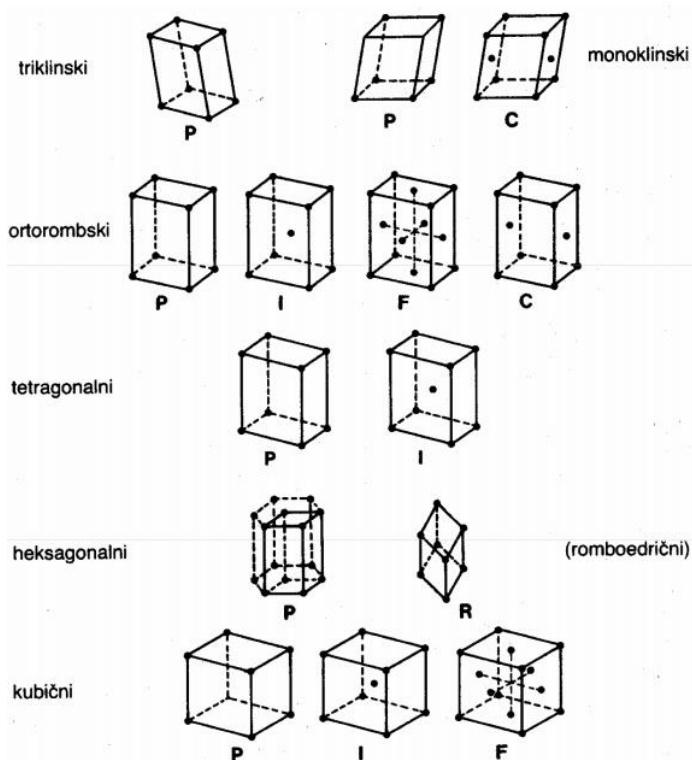
**Ponavljjanje gradnikov v treh dimenzijah se opise s tremi translacijskimi vektorji.** Ti trije vektorji **definirajo osnovno celico – paralelepiped**, geometrijsko telo s tremi pari vzporednih ploskev.

Ponavljjanje osnovne celice v treh smereh opise celoten kristal.

Konstante osnovne celice so:

- Dolžine vektorjev  $a$ ,  $b$  in  $c$
- Koti med vektorji  $\alpha$ ,  $\beta$  in  $\gamma$

Kristalni sistem	Konstante osnovne celice
Triklinski	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinski	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$
Ortorombski	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonalni	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Heksagonalni	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Kubični	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Slika 5.24. Bravaisove osnovne celice in kristalni sistemi

Tri vrste kubičnih osnovnih celic:

- Primitivna
- Telesno centrirana
- Ploskovno centrirana

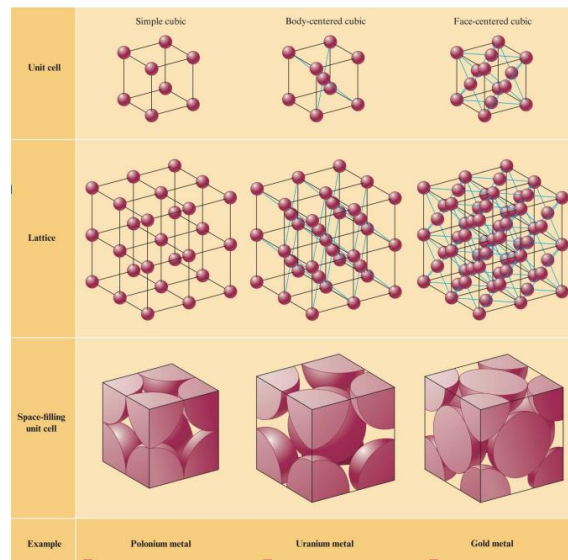
Princip določanja kristalnih struktur

Do uklona žarkov pride, če imamo periodično zgradbo gradnikov med katerimi je razdalja primerljiva z valovno dolžino žarka

Braggova enačba

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Braggova enačba podaja zvezo med valovno dolžino rentgenskega žarka, uklonskim kotom  $2\theta$  in razdaljo med ploskvami  $d$  v kristalni mreži



## Razdelitev kristaliničnih snovi

gradniki	vezi med gradniki	oznaka	primeri
molekule	molekulske vezi	molekulski kristali	jod, kafra, saharoza
kationi in anioni	ionske vezi	ionski kristali	NaCl, MgO, CaF <sub>2</sub>
atomi	kovalentne vezi	kovalentni kristali	diamant, grafit, SiC, SiO <sub>2</sub>
atomi kovin	kovinske vezi	kovinski kristali	Fe, Cu, Au

### 1. Ionska vez – Ionski kristali

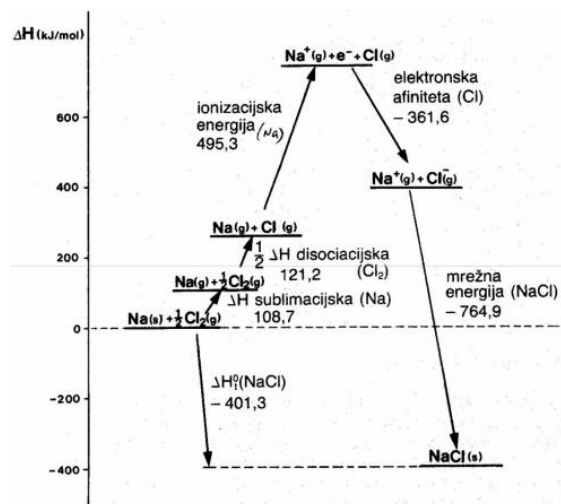
Gradniki v ionskih kristalih so kationi in anioni. Ionsko zgrajene snovi: kovinski halogenidi (LiCl, NaBr, KI), oksidi (MnO), sulfidi (ZnS), hidroksidi (NaOH), sulfati (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), karbonati (CaCO<sub>3</sub>), nitrati (KNO<sub>3</sub>), kristalohidrati (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O)

Gradniki so povezani z ionskimi vezmi – velika **mrežna energija kristala** (razpad kristala je endotermen proces).

**Mrežna energija (Lattice energy) je energija, ki se sprosti pri nastanku trdne kristalinične snovi iz gradnikov v plinastem stanju.**

Haber-Bornov energijski cikel omogoča izračun mrežne energije. Uporablja se tudi za določitev elektronske afinitete.

Ionski in kovalentni kristali imajo velike mrežne energije, molekulske pa majhne.



Slika 5.31. Haber-Bornov cikel

Mrežne energije se da izračunati. Pri izračunu se upoštevajo interakcije med ioni. Mrežna energija je odvisna od strukture. Pri isti strukturi je tem večja, čim večji je naboj ionov.

Električno polje ionov je sferično – **ionska vez je prostorsko neusmerjena**.

Razvrščanje ionov v prostoru je v glavnem posledica velikosti ionov (razmerje med radijem kationa in aniona).

**Koordinacijsko število (KŠ) je število anionov, ki obkrožajo kation oz. obratno** (vrednosti običajno med 2 in 8, lahko pa tudi več).

**Koordinacijski polieder (KP) je telo, v katerega ogliščih se nahajajo ioni, razporejeni okrog centralnega iona z nasprotnim nabojem.**

KŠ v ionskih kristalih je odvisno od razmerja med radijem kationa in aniona. Med spojinami AB so znani trije tipi struktur:

$r(\text{anion})/r(\text{kation})$	koordinacijsko število, koordinacijski polieder	strukturni tip
4,44	4, tetraeder	ZnS(svetlica)
2,44	6, oktaeder	NaCl
1,37	8, kocka	CsCl

Kristalna struktura NaCl (večina ionsko zgrajenih snovi s stehiometrijo AB)

**Kristalna mreža:** Kubična ploskovno centrirana (ioni iste vrste so razporejeni v ogliščih kocke in v središču vsake kockine ploskve)

**Koordinacijsko število:** 6/6

**Koordinacijski polieder:** Oktaeder

Kristalna struktura CsCl

**Kristalna mreža:** Primitivna kubična. Ioni iste vrste so razporejeni v ogliščih kocke

**Koordinacijsko število:** 8/8

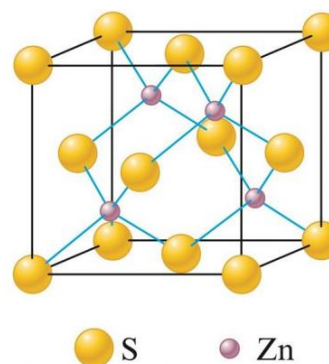
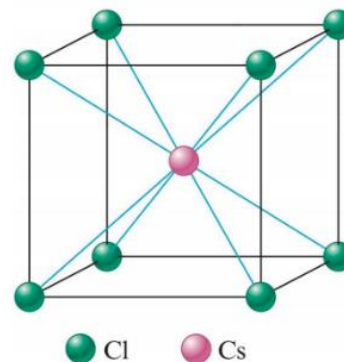
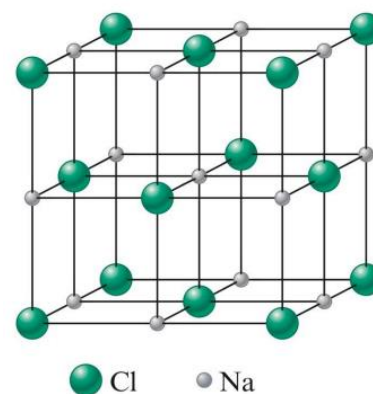
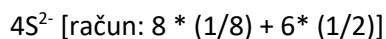
**Koordinacijski polieder:** Kocka

Kristalna struktura ZnS

**KŠ za  $\text{Zn}^{2+}$ , KP = 4, tetraeder**

**KŠ za  $\text{S}^{2-}$ , KP = 4, tetraeder**

V eni osnovni celici:



### Lastnosti ionskih kristalov

- Obstojni, visoka tališča (zaradi visoke mrežne energije)
- Gosto pakiranje ionov
- Ne prevajajo električnega toka (le v talini in vodni raztopini)
- So drobljivi: premik plasti = odboj

### 2. Kovalentni kristali

Gradniki so atomi povezani s kovalentno vezjo. So relativno redki, običajno gre za velike mreže (diamant, grafit, Si, SiC, SiO<sub>2</sub>)

#### Lastnosti kovalentnih kristalov

- Obstojni, visoka tališča (močne kovalentne vezi)
- Trde snovi
- Ne prevajajo električnega toka tudi če jih raztalimo
- Drobljivi v smereh šibkih vezi

Ogljik ima več alotropskih modifikacij, najbolj poznana sta grafit in diamant. Strukturi sta pa različni:

- **Diamant:** sp<sup>3</sup> hibridizacija C atoma, tetraeder, razdalje C-C 1.54 Å
- **Grafit:** sp<sup>2</sup> hibridizacija C atomov C<sub>4/4</sub>, plastovita struktura, razdalje C-C 1.42 Å in plastmi 3.35 Å

Med plastmi delujejo šibke vezi zaradi delokaliziranih elektronov **ki tudi omogočajo prevodnost.**

Ne hibridizirane p orbitale v grafitu tvorijo π molekulske orbitale z delokaliziranimi elektroni. Strukturne razlike se zrcalijo v različnih lastnostih snovi.

**Keramika** tudi sodi med trdne snovi s kovalentno zgradbo. Izdelana je iz gline in podobnih naravnih surovin, ki vsebujejo silikate. Utrdimo jo z žganjem pri visokih T. Taksni nekovinski materiali so močni, vendar drobljivi, so pa toplotno in korozijsko odporni.

### 3. Molekulski kristali

Osnovni gradniki so molekule med katerimi delujejo molekulske vezi. Tak tip kristalov najdemo v večini organskih spojin (90%). Npr. sladkor (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>), jod I<sub>2</sub>, led H<sub>2</sub>O, suhi led CO<sub>2</sub>, žveplo S<sub>8</sub>, fosfor P<sub>4</sub>

#### Lastnosti molekulskih kristalov:

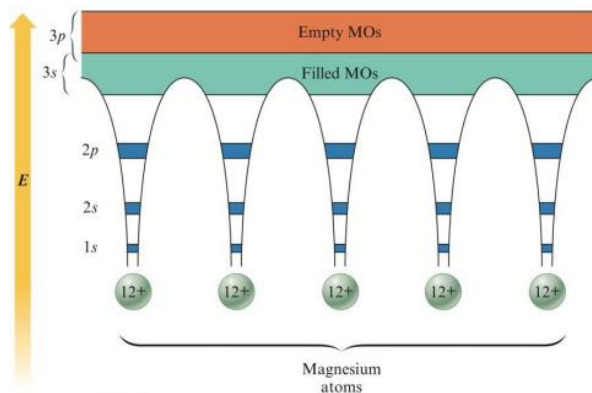
- Neobstojni, nizka tališča (molekulske vezi so šibke)
- Mehki
- Ne prevajajo električnega toka (niti staljeni, niti v vodni raztopini)

### 4. Kovinski kristali

Vez med gradniki je **kovinska vez** (poseben tip vezi).

Da se jo predstaviti s teorijo molekulskih orbital

Veliko število atomski orbital, iz katerih nastane enako število molekulskih orbital, tvori pasove s kontinuirno energijo





- Atomi kovin razmeroma lahko oddajo valenčne elektrone => v kovniški strukturi so kationi in gibljivi elektroni.
- **Mrežne energije so na splošno velike (primerljive z energijami ionskih kristalov)**
- Enaki gradniki => koordinacijsko število 8 ali 12 (najvišja možna koordinacija)
- Prostor dobro izkoriščen, zato praviloma velike gostote
- 55 kovin ima strukturo s koordinacijo  $M_{12/12}$

#### Lastnosti kovinskih kristalov:

- Obstojni, široko območje trdot in tališč
- Osnovni gradniki so atomi, povezani z neusmerjenimi kovalentnimi vezmi, elektroni v kristalu so delokalizirani
- Prevajajo električni tok

#### Heksagonalni najgostejši sklad/Kubični najgostejši sklad

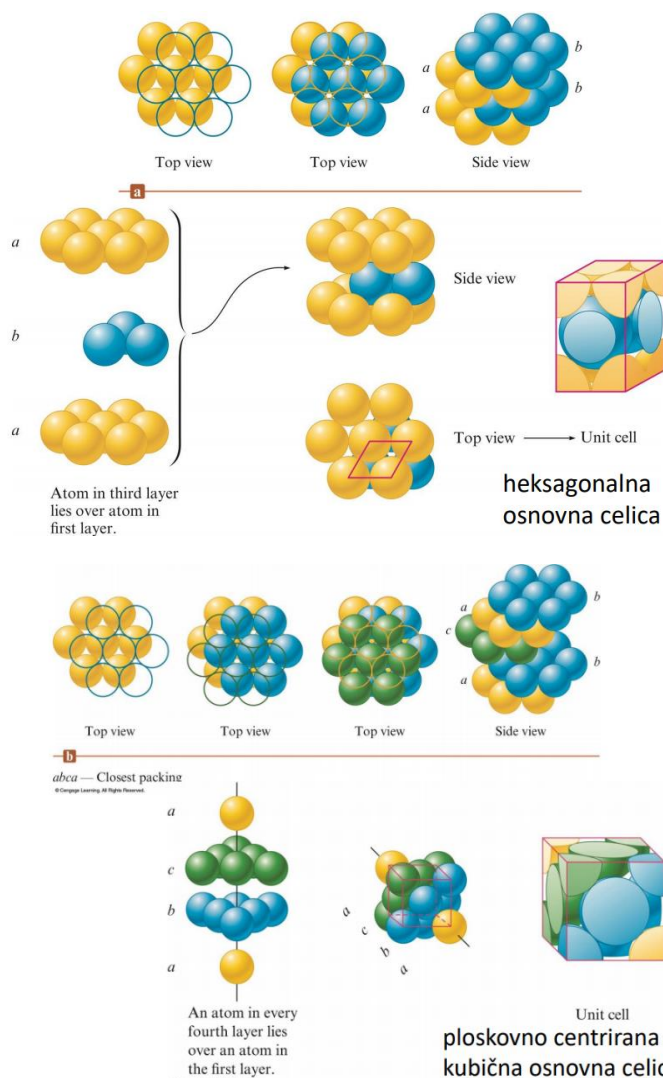
Energijske razlike med skladoma so minimalne.

Ni znano zakaj ene kovine kristalizirajo v KNS druge pa v HNS. Kakšne celo na oba (Ca).

#### Primeri:

- **HNS:** Mg, Zn
- **KNS:** Al, Fe, Cu, Co, Ni

16 kovin z velikim R (npr. W) ima poseven tip kristalne strukture: *telesno centrirana kubična osnovna celica* s koordinacijo 8 + 6. Gostota je potem takem manjša od HNS ali KNS.



## Zlitine

So zmesi elementov s kovinskimi lastnostmi. V kovinskih kristalni strukturi so lahko vgrajeni atomi različnih kovin ali tudi atomi nekovin.

### Substitucijske zlitine

Nekatere kovinske atome v strukturi zamenjajo drugi atomi kovin. Atomske radiji teh kovin morajo biti primerljivi (razlike do 15%)

### Intersticijske zlitine

Praznine v kovinski strukturi najgostejšega sklada zapolnijo majhni atomi.

Primeri:

- **Medenina:** Substitucijska zlitina; 1/3 Cu- atomov zamenjamo z Zn
- **Jeklo:** Intersticijska zlitina; 0.2% do 1.5% C je v kovinski strukturi Fe
- **Bron:** zlitina bakra in kositra
- **Amalgami:** so zlitine Hg in drugih kovin (razen Pt, Fe)
- **Nitinol:** je zlitina in titana »shape memory alloy«
- **Cin:** je zlitina kositra, bakra, bizmuta in antimona

## Električna prevodnost kovin

### 1. V nekaterih kovina energijski pas ni povsem zaseden z elektroni

Z napetostjo vzbujamo elektrone na višje energijske nivoje znotraj pasu. Pas z zunanjimi elektroni se imenuje valenčni pas.

Npr. Na ima nepopolno zaseden 3s pas, zato Na prevaja električni tok

### 2. Valenčni pas je popolnoma zaseden, vendar se prekriva s praznim naslednjim pasom oz. prevodnim pasom

Npr. Mg ima polno zaseden 3s pas, vendar pa se ta prekriva s praznim 3p pasom. Zato tudi Mg prevaja električni tok.

### 3. V izolatorjih se polno zaseden valenčni pas ne prekriva s prevodnim pasom. Med njima je prepovedan pas

Energijska razlika med pasovoma je prevelika in vzbujanje elektronov v prevodni pas ni mogoče. (npr. pri diamantu je razlika 6eV)

### 4. Za polprevodnike je značilno, da z naraščanjem T električna prevodnost narašča. Širina prepovedanega pasu za Si ali Ge je približno 1eV

Ob dovajanju toplote se elektroni vzbujajo iz valenčnega v prevodni pas

### Polprevodnik tipa n

Pri dopiranju Si (ali Ge) z As (element V. skupine) nastane **polprevodnik tipa n**

As atom ima 5 zunanjih  $e^-$ . Ob vgraditvi v strukturo porabi 4  $e^-$ , peti  $e^-$  pa je prosto gibljiv. Energetski nivoji As, imenovani tudi **donorski nivoji**, so tik pod prevodnim pasom. Elektroni sedaj lahko preidejo v prevodni pas.

### Polprevodnik tipa p

Pri dopiranju Si (ali Ge) z In ali B (element III. skupine) nastane **polprevodnik tipa p**

B atom ima 3 zunanje  $e^-$ . Ob vgraditvi v strukturo nastane elektronska **vrzel**. Prazni nivoji B oz. **akceptorski nivoji** so tik nad valenčnim pasom. Elektroni prehajajo iz valenčnega pasu na akceptorske nivoje. Ker valenčni pas ni več polno zaseden, se električna prevodnost poveča.

### p-n spoj (povezava p- in n- tipa polprevodnika)

Pri stiku nastane električno polje, ki loči nasprotno nabite nosilce naboja in daje Si sončni celici značilno napetost. Po vzbujanju s svetlobo preidejo  $e^-$  iz valenčnega v prevodni pas. Če je tokokrog med elektrodama sklenjen, potujejo  $e^-$  po zunanjem vodniku.

## Raztopine (Disperzni sistemi)

Raztopine so homogene zmesi dveh ali več komponent.

Ločimo jih glede na:

- **Agregatno stanje komponent**

Disperzni medij	Dispergirana Faza	Disperzni sistem
Trden (trdna raztopina)	Trdna Tekoča Plinasta	Rubin ( $Al_2O_3$ in primesi Cr) Zlitine (bron) Amalgam (Hg v Cu) Vodik v paladiju
Tekoč (voda) (tekoča raztopina)	Trdna Tekoča Plinasta	NaCl v vodi Suspenzija AgCl v vodi Vodna raztopina etanola, kis Raztopina zraka v vodi Vodna raztopina HCl
Plinast (raztopina plinov)	Trdna Tekoča Plinasta	Dim Megla Plinske zmesi (zrak)

- **Velikost delcev topljenca**

Razdelitev raztopin	Velikost delcev topljenca
Prave raztopine	$< 10 \text{ \AA}$
Koloidne raztopine	$10 - 1000 \text{ \AA}$
Grobo disperzni sistemi (suspenzije, emulzije)	$> 1000 \text{ \AA}$
Neobstojni disperzni sistem (nastane oborina)	$\gg 1000 \text{ \AA}$

**Topilo** je snov, katere je več, ali pa snov, ki določa agregatno stanje, v katerem je raztopina,

**Topljenec** je tista komponenta katere je manj.

## Izražanje koncentracij

## a) Masni delež topljenca

Procentnost raztopine (masni delež topljenca izrazen v %) => 8.20 % HCl

$$w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_2}{m_r}$$

$w_2$  - masni delež topljenca

$m_2$  - masa topljenca (g)

$m_1$  - masa topila (g)

$m_r$  - masa raztopine (g)

## b) Molarnost

Množinska koncentracija => 0.500 M NaCl

$$c = \frac{n_2}{V_r} \qquad c = \frac{w_2 \rho_r}{M_2}$$

$c$  - molarnost raztopine (mol/L)

$n_2$  - množina topljenca (mol)

$V_r$  - prostornina raztopine (L)

Zveza med masnim in množinskim deležem

## c) Masna koncentracija

$$\gamma = \frac{m_2}{V_r} \qquad \gamma = \frac{w_2 M_2}{V_r} = c M_2$$

$\gamma$  - masna konc. raztopine (g/L)

$m_2$  - masa topljenca (g)

$V_r$  - prostornina raztopine (L)

Primer: 100 g KCl/L

## d) Molalnost (ni odvisna od temperature)

$$b = \frac{n_2}{m_1}$$

$b$  (ali  $m$ ) - molalnost raztopine (mol/kg)

$n_2$  - množina topljenca (mol)

$m_1$  - masa topila (kg)

Primer: 1,45 m KOH

## Gostota raztopin

$\rho_r = f(T)$  (g/mL, g/L)                       $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1,00$  g/mL

$\rho(\text{vod. razt.}) \geq 1,00$  g/mL (odvisno od koncentracije)

**Izjeme:** npr.  $\rho(\text{NH}_3, \text{aq}) < 1,00$  g/mL

## Topnost

**Topnost je koncentracija nasičene raztopine, ki je v ravnotežju z neraztopljeno trdno snovjo (pri določeni temperaturi).**

Topnost je vrsta koncentracije, ki se uporablja izključno za nasičene raztopine in je opredeljena z maso topljenca, raztopljenega v 100g topila

$$t = \frac{m_2}{m_1}$$

t- topnost (g/100 g H<sub>2</sub>O)

m<sub>2</sub> - masa topljenca (g)

m<sub>1</sub> - masa topila (g) = 100 g

Npr. t(NaCl, 25°C) = 36g/100g H<sub>2</sub>O

**Nasičena raztopina** je raztopina v kateri je raztopljena največja možna količina topljenca.

## Hitrost raztapljanja

Predstavlja količino snovi, ki se raztopi v časovni enoti

Odvisna je od:

- Velikosti delcev topljenca (večja površina trdne faze)
- Difuzije molekul topila skozi tanko plast nasičene raztopine (povečamo z mešanjem, višjo temperaturo)

## Energetske spremembe pri raztapljanju

- **Energija se porablja:**  
Pri prekinitvi vezi med gradniki topljenca in pri prekinitvi vezi med gradniki topila
- **Energija se sprošča:**  
Pri nastanku vezi med gradniki topljenca in gradniki topila.

Proces raztapljanje je povezan za nastankom molekulskih vezi (hidratacija, solvatacija)

**Energija hidratacije** je energija, ki s sprosti pri nastanku molekulskih vezi => **eksotermen proces**

**Energija kristalne mreže** je energija, ki se porabi za razgradnjo kristalne mreže => **endotermen proces**

Raztopina se:

- **Segreje** ko je E(hidratacije) > E(kristalne mreže)
- **Ohladi** ko je E(hidratacije) < E(kristalne mreže)

**Topilna entalpija** je toplota, ki se sprošča/porablja pri raztapljanju 1 mol topljenca

**Elektrolitska disociacija** je ko razdremo ion (NaCl -> Na<sup>+</sup>(aq) + Cl<sup>-</sup>(aq))

**Ionizacija** je ko iz neke npr. kovalentne snovi nastanejo ioni (HCl -> H<sup>+</sup>(aq) +Cl<sup>-</sup>(aq))

Topnost je odvisna od:

- **Narave topila in topljenca**

Empirično pravilo raztapljanja: Podobno se topi v podobnem

Do raztapljanja pride, če so vezi med gradniki topljenca približno enako močne kot vezi med gradniki topila. Ta narava tudi vpliva na to kako zlahka se dve tekočini mešata med sabo.

- **Od temperature (pri plinih tudi od tlaka)**

Pri večini snovi topnost s povišano temperaturo narašča (obstajajo tudi izjeme)

Topnost plinov v vodi z naraščajočo temperaturo pada

**Vpliv tlaka:**

Tlak zanemarljivo vpliva na topnost trdih in tekočih snovi, vpliva pa na topnost plinov:

**Henry-ev zakon:**

$$c = kP$$

c - koncentracija raztopljenega plina

k - konstanta

P - parcialni tlak plinastega topljenca nad raztopino

Količina raztopljenega plina je neposredno odvisna od parcialnega tlaka plina nad raztopino.

**Pri višjem tlaku se raztopi več plina!** (npr. gazirane pijače)

Voda z nekaterimi plini reagira in tako povečuje njihovo topnost

Plin	t, mg/100g H <sub>2</sub> O 20 °C; 101,3 kPa
N <sub>2</sub>	19
O <sub>2</sub>	43
CO <sub>2</sub>	169
SO <sub>2</sub>	10600 (polaren!)
NH <sub>3</sub>	51800 (polaren)

**Parni tlak raztopin**

**Parni tlak** = tlak pare, ki je v dinamičnem ravnotežju s tekočino v zaprti posodi pri določenem T

*Raoultov zakon*

Podaja odvisnost parnega tlaka raztopine od koncentracije raztopine

$$p_A = x_A p_A^*$$

$p_A^*$  - parni tlak čiste snovi A

$x_A$  – molski delež A v tekoči fazi

$p_A$  = parcialni tlak A

Celoten parni tlak:  $p = p_A + p_B$  (Daltonov zakon)

$$p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A$$

Raztopine za katere velja Raoultov zakon so idealne raztopine. (Npr. zmes benzena in toluena je idealna)

**Destilacija** = ločitev dveh tekočin na osnovi različnih parnih tlakov

Iz določenih raztopin dobimo paro, ki ima enako sestavo kot tekočina, to je **azeotrop**. Destilacija tu ne deluje

Realne raztopine kažejo pozitivna ali negativna odstopanja od Raoultovega zakona.. Odstopanje je posledica različne jakosti vezi med molekulami topila in topljenca.

- **Pozitivno odstopanje** Vezi v raztopini so **šibkejše** od vezi v čistem topilu in topljencu
- **Negativno odstopanje** Vezi v raztopini so **močnejše** od vezi v čistem topilu in topljencu

#### Nehlapni topljenec (vodne raztopine trdnih snovi)

Pri takih raztopinah je parni tlak nižji od parnega tlaka čistega topila, ker so molekule topila udeležene pri hidrataciji ionov oz. molekul topljenca

Znižanje parnega tlaka raztopine je premo sorazmerno množinskemu deležu nehlapnega topljenca

Parni tlak raztopine je nižji od parnega tlaka čistega topila

**Vresnice raztopine bo višje, tališče bo nižje!**

#### Koligativne lastnosti raztopin

So lastnosti odvisne od koncentracije raztopine in ne od njihove kemijske sestave:

- $\Delta P$  – znižanje parnega tlaka raztopine
- $\Delta T_{\text{vrel}}$  - zvišanje vrelišča raztopine

$$\Delta T = K_k b$$

$K_k$  – krioskopska konstanta

$b$  – molalna koncentracija delcev topljenca

- $\Delta T_{\text{tal}}$  - znižanje tališča raztopine

$$\Delta T = K_e b$$

$K_e$  – ebulioskopska konstanta

- Osmotski tlak

**Osmoza** je prehajanje topila skozi polprepustno membrano iz manj koncentrirane v bolj koncentrirano raztopino

**Osmotski tlak** je težnja molekul po prehajanju skozi polprepustni membrano

$\pi = cRT$  van't Hoffov zakon  $\pi$  je osmotski tlak

- **Izotonični medij** (konc snovi v in izven celice so enake) => osmoza v obe smeri
- **Hipertonični medij** (zunaj večja konc.) => osmoza ven
- **Hipotonični medij** (zunaj manjša konc.) => osmoza notri

**Reverzna osmoza** (tlak na raztopino mora biti večji od osmotskega tlaka raztopine)

#### Prevodnost raztopin

Prevodnost raztopin je posredno dokaz različne zgrade trdnih snovi.

**Elektroliti so snovi, pri katerih poteka elektrolitska disociacija. Njihove vodne raztopine prevajajo električni tok**

#### Elektrolitska disociacija

Je spontan razpad delcev topljenca na ione

- Popolna disociacija => močni elektroliti
- Delna disociacija => šibki elektroliti
- Nedisociirana snov => ne elektroliti

### Stopnja disociacije je merilo jakosti elektrolitov

$$\alpha = \frac{N}{N_0} = \frac{n}{n_0}$$

$\alpha$  – stopnja disociacije

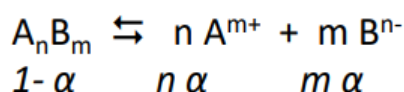
$N/n$  – st molekul oz. množina po disociaciji

$N_0/n_0$  - st. molekul oz. množina pred disociacijo

MOČNI ELEKTROLITI		ŠIBKI ELEKTROLITI	NEELEKTROLITI
ionske	koval. spojine		
NaCl	HCl	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O(dest)
MgCl <sub>2</sub>	HBr	NH <sub>3</sub>	etanol
KBr	HI	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	sladkor
KOH	HNO <sub>3</sub>	HF	
CuSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	organske	
vse soli		kislina in baze	
	0.8 < $\alpha$ < 1	$\alpha$ < 0.3	$\alpha = 0$
<b>ODLIČNO PREVAJAJO</b>		<b>SLABO PREVAJAJO</b>	<b>NE PREVAJAJO</b>

Anomalne koligativne lastnosti raztopin elektrolitov

Tisto prej ima se korekcijski faktor (go figure).



$i$  = van't Hoffov korekcijski faktor

$$i = 1 + \alpha(n + m - 1)$$

$$i = \frac{\pi}{cRT}$$

$$\pi = icRT$$

$$\Delta T_{vrel} = iK_k b$$

$$\Delta T_{tal} = iK_e b$$

### Ionske reakcije

To so reakcije med raztopinami elektrolitov in potečejo v treh značilnih primerih:

- Nastanek **slabo disociirane** snovi (nevtralizacija)
- Nastanek **slabo topne** snovi (nastanek oborine)
- Nastanek **plinaste** snovi
- Oz. Ce ni opazne spremembe imamo samo zmes ionov v raztopini => **ionska reakcija ne poteče**

Snov	Topnost	Izjeme
Nitrati (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Dobra	/
Soli z alkalijskimi kovinami in NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Dobra	/
Soli s Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	Dobra	S kationi: Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>
Sulfati (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Dobra	BaSO <sub>4</sub> , PbSO <sub>4</sub> , Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub>
Hidroksidi (OH <sup>-</sup> )	Slaba	NaOH, KOH (ta sta dobro)
Soli s S <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Slaba	S kationi alkalijskih kovin in NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

### Kemijska kinetika

Področje kemije ki se ukvarja s hitrostjo in mehanizmi kemijskih reakcij

**Hitrost kemijske reakcije** je čas v katerem se vzpostavi kemijsko ravnotežje.

**Mehanizem kemijske reakcije** – kemijska reakcija je praviloma niz zaporednih reakcij (elementarnih procesov), hitrost kemijske reakcije določa najpočasnejši elementarni proces.

**Intermediat** je snov, ki ni niti reaktant niti ne produkt ampak nastane v nekem elementarnem procesu in se porabi v drugem.



Da določimo hitrost reakcije, moramo izmeriti **kako se spreminjajo koncentracije s časom**.

$$v = \frac{\text{sprememba konc. snovi}}{\text{čas}} = \frac{dA}{dt} \quad \text{enota } \left[ \frac{\text{mol}}{\text{Ls}} \right]$$

Zakon reakcijske hitrosti (hitrostni zakon)

aA + bB -> produkti

$$v_{\text{reakc}} = k[A]^n[B]^m$$

k- konstanta reakcijske hitrosti,  
 [A], [B], - koncentracije reaktantov,  
 n - red reakcije glede na reaktant A,  
 m -red reakcije glede na reaktant B,  
 n + m je celoten (celokupen) red reakcije.

Red reakcije nima zveze s stehiometrijskimi koeficienti!  
 Ni nujno, da je red reakcije celo število.

Reakcija prvega reda (aA -> produkti)

Hitrostni zakon:  $v = k[A]$

Integriran hitrostni zakon:  $\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$

Razpolovni čas:  $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$

Pri reakcijah prvega reda, razpolovni čas ni odvisen od koncentracije.

Reakcija drugega reda (aA -> produkti)

Hitrostni zakon:  $v = k[A]^2$

Integriran hitrostni zakon:  $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$

Razpolovni čas:  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Pri reakcijah drugega reda, je razpolovni čas odvisen od začetne koncentracije reaktanta, ko se tekom reakcije le-ta manjša, se razpolovni čas daljša (vsakič naslednji je se enkrat daljši od prejšnjega).

Reakcija ničtega reda (aA -> produkti)

Hitrostni zakon:  $v = k[A]^0 = k$

Integriran hitrostni zakon:  $[A] = -kt + [A]_0$

Razpolovni čas:  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

Razpolovni čas je odvisen od začetne koncentracije reaktanta, ko se tekom reakcije le-ta manjša, se razpolovni čas krajša

Hitrost reakcije s temperaturo narašča (Arrheniusova enačba)

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

A – Arrheniusov predeksponentni faktor

$E_a$  – aktivacijska energija reakcije

Linearna oblika Arrheniusove enačbe:  $\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln(A)$

Ovisnost hitrosti kemijske reakcije

1. **Koncentracija reaktantov**
2. **Temperatura**
3. **Velikost delcev (surface area)**
4. **Drugi faktorji:**

a. **Topilo**

V splošnem velja, da potekajo reakcije hitreje v topilih, ki imajo podobno zgradbo in podoben dipolni moment, toda manjšo viskoznost.

b. **Katalizator**

V prisotnosti katalizatorja se hitrost reakcije znatno poveča.

Kataliza

**Katalizator** je snov, ki povečuje hitrost kemijske reakcije in se pri tem ne porabi. Gre za spremembo reakcijskega mehanizma, ki ima za posledico **znižanje aktivacijske energije** reakcije. Reakcije zato potečejo pri nižji temperaturi. **Katalizator vpliva na hitrost vzpostavitve ravnotežja, na količino nastalih produktov pa nima vpliva.**

- **Heterogena kataliza:**

Katalizator in katalizirana reakcija nista v isti fazi (agregatnem stanju)

Pri heterogeni katalizi se reaktanti vežejo na površino katalizatorja. To povzroči prerazporeditev elektronske gostote v molekulah reaktantov, kar vodi do cepitve vezi.

- **Homogena kataliza:**

Katalizator in katalizirana reakcija sta v isti fazi (agregatnem stanju)

Nekaj pomembnejših katalizatorjev:

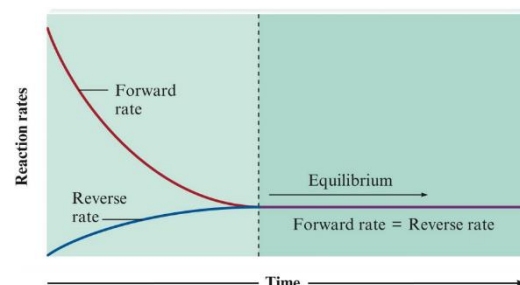
- Pt, Pd (kovinske površine)
- Fe
- $V_2O_5$  (razni kovinski oksidi)

**Inhibitorji** so snovi, ki zmanjšujejo hitrost kemijske reakcije.

Kemijsko ravnotežje

**V kemijskem ravnotežju je hitrost nastanka produktov enaka hitrosti razpada na reaktante.**

Kemijska reakcija lahko poteče »do konca« ali pa tudi ne.



## Zakon o vplivu koncentracij

- **Reverzibilna (obojesmerna):**  
Reaktanti  $\rightleftharpoons$  Produkti
- **Ireverzibilna (enosmerna):**  
Reaktanti  $\rightarrow$  Produkti

Zakon o vplivu koncentracij:

$$K_c = \frac{[C]^l [D]^m}{[A]^j [B]^k} \quad jA + kB \rightleftharpoons lC + mD$$

$K_c$  – konstanta ravnotežja (brez enote)  
in ravnotežne koncentracije

**Konstanta kemijskega ravnotežja je neodvisna od začetnih koncentracij.**

Če je reakcija obrnjena je vrednost konstante recipročna.

Če je reakcija pomnožena s faktorjem  $n$ :  $K_{c(\text{nova})} = K_c^n$

Če gre za reakcijo v plinski fazi, ravnotežno konstanto ( $K_p$ ) lahko izrazimo tudi s pomočjo parcialnih tlakov. (namesto koncentracij vstavimo parne tlake)

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = \sum n(\text{produkti}) - \sum n(\text{reaktanti})$$

Reakcijski kvocient za  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

$$Q = \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0 [H_2]_0^3}$$

**Smer reakcije:**

- $Q > K \Rightarrow$  smer reakcije v levo
- $Q < K \Rightarrow$  smer reakcije v desno
- $Q = K \Rightarrow$  že v ravnotežju

=Kaj nam pove vrednost konstante?

$K_c \gg 1$  ravnotežje pomaknjeno v desno (v smer nastanka produktov)

$K_c \ll 1$  ravnotežje pomaknjeno v levo (v smer nastanka reaktantov)

## Le Chatelier-ev princip

Vpliv spremembe **zunanjih pogojev (P, T)** na kemijsko reakcijo v ravnotežju (pri spremembi T se spremeni K)

**Ravnotežni sistem se obnaša tako, da se izogne zunanjemu vplivu**

ZUNANJI VPLIV (SPREMEMBA)	POMIK RAVNOTEŽJA
a) $\Delta n > 0$ $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ tlak zvišamo tlak znižamo	levo desno
b) $\Delta n < 0$ $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ tlak zvišamo tlak znižamo	desno levo
c) $\Delta H > 0$ endotermna reakcija $T$ zvišamo $T$ znižamo	desno levo
d) $\Delta H < 0$ eksotermna reakcija $T$ zvišamo $T$ znižamo	levo desno
e) vpliv spremembe koncentracij v ravnotežju zvišamo koncentracije reaktantov znižamo koncentracije reaktantov zvišamo koncentracije produktov znižamo koncentracije produktov (ionske reakcije- produkti se odstranijo iz sistema)	desno levo levo desno

## Topnostni produkt

Nekatere soli so zelo slabo topne (koncentracija nasičene raztopine je majhna), raztopljena snov pa je pri tem popolnoma disociirana.

$$K_c = \left( \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} \right)_{ravnot.}$$

Koncentracija AgCl je stalna, zato jo vključimo v  $K_c$

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

Za splošno sol s formulo  $M_xA_y$

$$K_{sp} = [M^{m+}]^x [A^{a-}]^y$$

Vpliv na topnost slabo topne snovi:

- Dodatek spojine, ki reagira s prisotnimi ioni. Zaradi kemijske reakcije se lahko oborina raztopi  
Npr. za AgCl je to dodatek  $NH_3$
- Dodatek istoimenskih ionov v raztopino lahko zmanjša topnost snovi (pojavi se oborina)  
Npr. če AgCl (aq) dodamo kloridne ione dobimo samo se več oborine.

## Voda

V naravi ne obstaja popolnoma čista voda. Največ vode je morske. V njej lahko s sodobnimi metodami dokažemo praktično vse naravne elemente.

*Deževnica:*

Najčistejša voda, vsebuje pline:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$

*Površinske vode (talnica in podtalnica)*

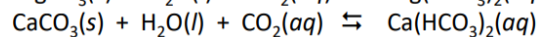
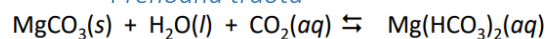
0.01 – 0.2% raztopljenih snovi

*Trdota vode*

Trdoto vode povzročajo raztopljeni minerali:

( $CaCO_3$  .  $MgCO_3$  - dolomit,  $CaCO_3$  - apnenec,  $CaSO_4$  ,  $MgSO_4$ )

*Prehodna trdota*



Slabo topna

Dobro topna

<-----

segrevanje, izparevanje (kotlovec, kraški pojavi)

*Stalna trdota*

Povzročajo jo raztopljeni  $CaSO_4$  in  $MgSO_4$  in drugi nekarbonatni minerali (ki jih s segrevanjem ne moremo oboriti).

**Tabela: Koncentracije najpomembnejših ionskih zvrsti (mmol/L) v nekaterih vodnih raztopinah**

	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	skupaj
morska voda	550	460	10	10	54	28	2,3	1114
sladka voda	0,22	0,27	0,06	0,38	0,34	0,12	0,96	2,35
člov. serum	103	145	5,1	2,5	1,2	2,5	12	271

### Kvantitativno podajanje trdote vode

Enota: mg CaO/100 mL H<sub>2</sub>O = nemška trdotna stopnja

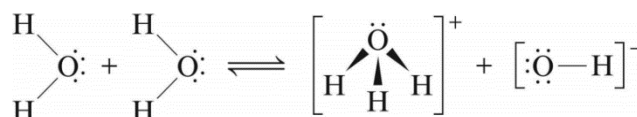
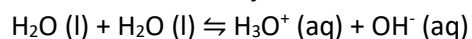
< 4	8-12	>30
zelo mehka	trda	zelo trda

### Postopki za mehčanje vode:

- Obarjanje soli
- Dodajne kompleksantov (EDTA, fosfati, borati)
- Uporaba ionskih izmenjevalcev
- Destilacija vode
- Zeoliti (molekulska sita)

### Protolitska ravnotežja v vodnih raztopinah

Protolitsko ravnotežje v cisti vodi:



### Ionski produkt vode:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} \quad T = 22^\circ\text{C} \quad \text{Endotermen proces}$$

[H<sub>2</sub>O] = konst; velja v vodi in razredčenih vodnih raztopinah

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> - **oksonijev ion je nosilec kislinskih lastnosti v vodnih raztopinah**

OH<sup>-</sup> - **hidroksidni ion je nosilec bazičnih lastnosti v vodnih raztopinah**

2 od 10<sup>9</sup> molekul vode sta ionizirani

- Cista voda: [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-7</sup> mol/L
- Kisle raztopine: [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] > [OH<sup>-</sup>]
- Bazične raztopine: [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] < [OH<sup>-</sup>]

### pH

pH je merilo kislosti raztopine

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-pH}$$

$$pOH = -\log[\text{OH}^-] \quad [\text{OH}^-] = 10^{-pOH}$$

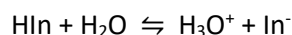
$$pH + pOH = 14$$

Enačba za izračun pH je poenostavitev in velja le **v zelo razredčenih** raztopinah.

### Merjenje pH

- Indikatorji:
  - Raztopine
  - Papir
- pH Metri  
(osnova steklena elektroda, katere napetost je odvisna od koncentracije oksonijevih ionov)

**Indikatorji** – so šibke kisline (baze), pri katerih je kislina oblika (npr. HIn) drugače obarvana od konjugirane baze (In<sup>-</sup>)



barva 1                      barva 2                      Konstanta ravnotežja  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$

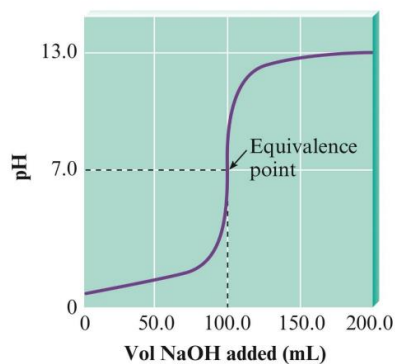
Sprememba [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] vodi do spremembe barve indikatorja (zakon o vplivu koncentracij):

- [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] povečamo** => pomik ravnotežja v levo. Poveča se HIn in zmanjša In<sup>-</sup>. Barva se spremeni iz 2 v 1
- [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] zmanjšamo** => pomik ravnotežja v desno. Poveča se In<sup>-</sup> in zmanjša HIn. Barva se spremeni iz 1 v 2

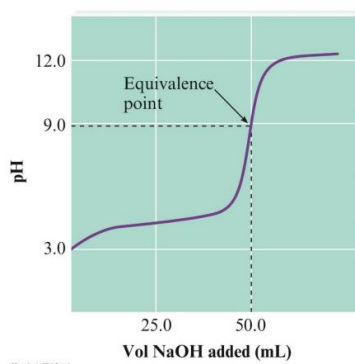
Vsak indikator spremeni barvo v določenem območju pH (odvisno od vrednosti K<sub>a</sub>). Sprememba barve se pojavi v območju pH, ki ga določa pK<sub>a</sub> ± 1

## Titracija

a) močne kisline z  
močno bazo  
(50 mL 0,2 M HNO<sub>3</sub> z 0,1 M NaOH)



b) šibke kisline z  
močno bazo  
(50 mL 0,1 M AcOH z 0,1 M NaOH)



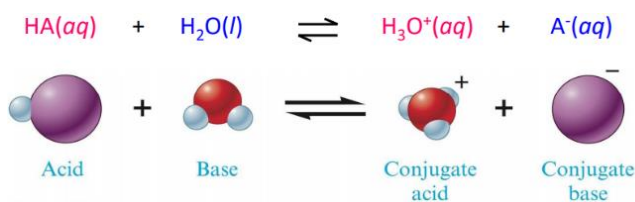
V **ekvivalentni točki** je množina dodanega reagenta ekvivalentna množini snovi v vzorcu. Torej sta reaktanta v množinskem razmerju.

Pri titraciji močne kisline z močno bazo imamo na voljo široko izbiro primernih indikatorjev, pri titraciji šibke kisline pa smo omejeni.

## Definicije kislin in baz

**Kisline so snovi, ki oddajajo protone, baze pa protone sprejemajo.** (Brønstedova definicija)

Ce je kislina močna je njena konjugirana baza šibka (in obratno).=

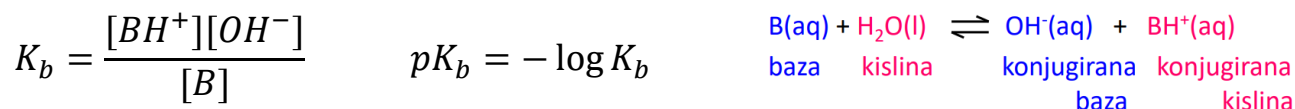


**Konstanta protolize** je merilo jakosti kislin in baz

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad pK_a = -\log K_a$$

Voda lahko reagira kot kislina ali kot baza = **amfoterna snov**

**Konstanta baze:**



**Na pH vrednost vpliva tip snovi in njena koncentracija:**

**1) Vrsta snovi**

Odvisno a snov deloma ali popolnoma ionizira. Snov ki popolnoma ionizira ima manjši pH

**2) Koncentracija**

Soli

So produkt nevtralizacije reakcije med kislino in bazo

Pri raztapljanju NaCl v vodi poteče popolna disociacija, nastali ioni pa z vodi ne reagirajo => pH = 7  
 Mnoge sili pa z vodo protolitsko reagirajo in taksne raztopine imajo **pH različen od 7**. Reakcijo med ionom in vodo imenujemo **hidroliza**.

Raztopina soli močne kisline in šibke baze pa bo po hidrolizi kisl

Druge definicije kislin in baz

Lewisova definicija:

**Kislina je snov, ki sprejme elektronski par.**

**Baza je snov, ki da elektronski par.**

Pri vezavi Lewisove baze na kislino (ali obratno) nastane **kislinsko-bazni kompleks**.

**Lewisova definicija je bolj splošna, saj ni vezana na proton.**

Superkisline

To so **kisline ki so močnejše od 100%-ne žveplove(VI) kisline**. Superskislina nastane če močno Lewisovo kislino (recimo SbF<sub>5</sub>) raztopimo v Brønstedovi kislini (recimo HSO<sub>3</sub>F).

Superkisline so tako močne, ker Brønstedova kislina donira samski elektronski par Lewisovi kislini. H-X vez se pri tem pretrga in proton se veže na drugo molekulo. V navedenem primeru tako nastane zvrst H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>F<sup>+</sup>, v kateri je proton izjemno šibko vezan.

Superkisline so tako močne, da lahko **protonirajo ogljikovodike**, pri tem nastanejo **karbokationi** (CH<sub>5</sub><sup>+</sup>)

Te se uporabljajo v mnogih organskih reakcijah, zato so superkisline uporabne v industrijskih procesih.

## Pufri

Pufri so raztopine, katerih pH se le malo spremeni, čeprav jim dodamo znatne količine kislin ali baz. Zato **lahko vzdržujejo konstanten pH**. Tudi pri **razredčevanju se pH le malo spremeni**.

V laboratoriju jih pripravimo kot ekvimolarne zmesi šibkih kislin njihovih soli (ali šibkih baz in njihovih soli) => npr.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ali pa  $\text{NH}_3$  in  $\text{NH}_4\text{Cl}$

### Pomen pufrskih raztopin:

- Uravnavanje pH pri kemijskih reakcijah
- Uravnavanje pH pri bioloških sistemih (krvi, želodcu, aktivnost encimov)

**Pufrska enačba** 
$$pH = \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Npr.  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$

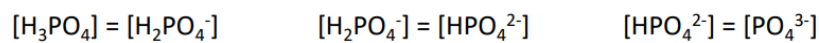
$$pH = 4.74 + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$$

Tudi ob precejšnji spremembi razmerja ( $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ), se pH le malo spremeni.

Učinek puфра je tem večji, cim večja je množina puфра.

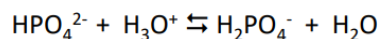
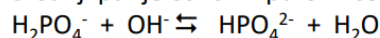
**Pufrska kapaciteta** je množina kisline (ali baze), ki jo pufer nevtralizira, ne da bi se mu pH znatno spremenil.

### Pufrske raztopine:



$$pH = pK_{a1} = 2.2 \quad pH = pK_{a2} = 7.2 \quad pH = pK_{a3} = 12.3$$

Srednji par je osnovni pufer v celicah:

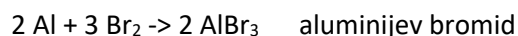


## Reakcije oksidacije in redukcije

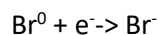
**Oksidacija** je oddajanje elektronov.

**Redukcija** je sprejemanje elektronov.

Oba procesa potekata istočasno – **redoks reakcija**.



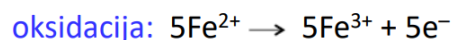
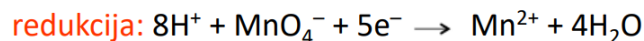
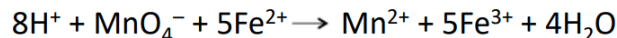
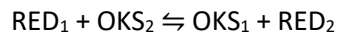
Aluminij **odda**  $3\text{e}^-$ , se **oksidira**, je **reducent** (reducira brom)



Brom **sprejme**  $1\text{e}^-$ , se **reducira**, je **oksidant** (oksidira aluminij)

**Oksidacijsko število (OŠ)** je število elektronov, ki jih atom elementa odda ali sprejme pri nastanku spojine.

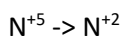
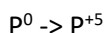




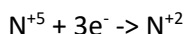
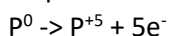
### Urejanje redoks reakcij



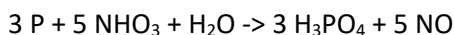
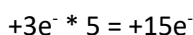
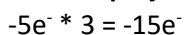
#### 1. Določimo, katerim elementom se spremeni OŠ



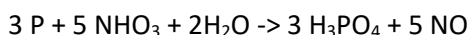
#### 2. Iz spremembe OŠ določimo število oddanih oziramo sprejetih elektronov



#### 3. Število sprejetih elektronov = število oddanih elektronov



#### 4. Zakon o ohranitvi kemijske mase pri reakciji zahteva, da je enako število istovrstnih atomov na obeh straneh reakcije.



## Elektrokemijska napetostna vrsta

**Redoks potencial** je merilo za redukcijsko oz. oksidacijsko sposobnost nekega redoks para (redukcijski potencial). To je napetost člena, ki je sestavljen iz **določenega polčlena in standardnega vodikovega polčlena**.

### Standardni vodikov polčlena:

- Pt/ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(aq)/ H<sub>2</sub> (g)
- c(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) = 1 mol/L
- p(H<sub>2</sub>) = 101.3 kPa, T = 25°C
- U<sup>0</sup> = 0.0V (po dogovoru)

Polčlenom, ki so v kombinaciji z vodikovim Polčlenom **oksidanti**, pripišemo **pozitivne** redoks potenciale.

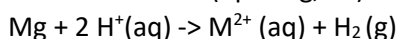
Polčlenom, ki so v kombinaciji z vodikovim Polčlenom **reducenti**, pripišemo negativne redoks potenciale.

**Standardni elektroodni potencial U<sup>0</sup>** je elektroodni potencial pri tlaku 101.3 kPa in koncentraciji ionov 1.0 mol/L

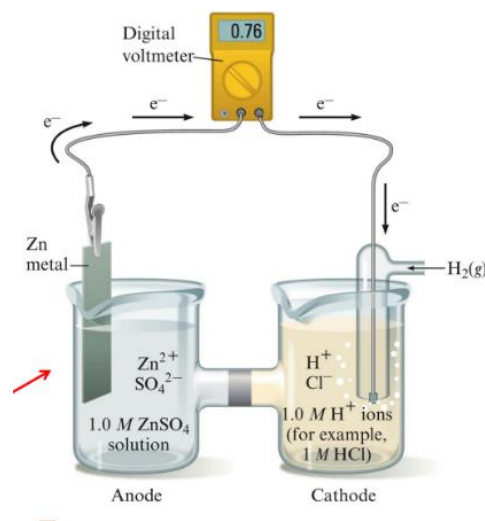
### Reakcije izpodrivanja

#### a) Raztapljanje kovin in razredčenih raztopinah kislinah (npr. HCl)

Nekatere kovine (npr. Mg, Zn) se raztapljajo v HCl – njihov redoks potencial je negativen:



Baker pa se ne raztaplja (redoks potencial je negativen)



## b) Izpodrivanje kovin in raztopin soli

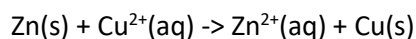
Reakcija med kovinskim bakrom in  $ZnCl_2$  ne poteče. Če pa bi kos cinka potopili v  $CuCl_2$  pa bu potekla reakcija.

**Pri standardnih pogojih kaže element z določenim standardnim elektrodnim potencialom težnjo, da reducira ione vsakega elementa z bolj pozitivnim standardnim elektrodnim potencialom.**

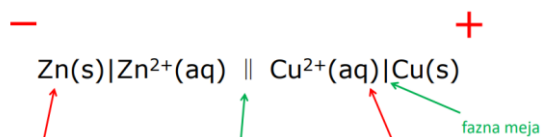
## Galvanski člen

Kemijska reakcija -> električni tok (spontan proces)

$$U^0(\text{člen}) = U^0(\text{katoda}) - U^0(\text{anoda})$$



Shematski zapis galvanskega člena:

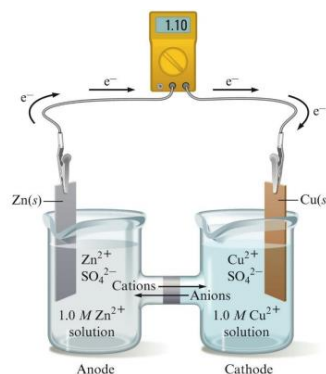


ANODO zapišemo na LEVI strani

tekočinski most ali meja med polčlenoma

KATODO zapišemo na DESNI strani

oksidacija:  
 $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

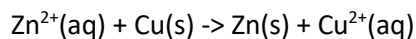


redukcija:  
 $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

## Elektrolitska celica (elektroliza):

Elektrni tok -> kemijska reakcija (ni spontan proces)

Z zunanjim virom napetosti povzročimo nasprotno reakcijo:

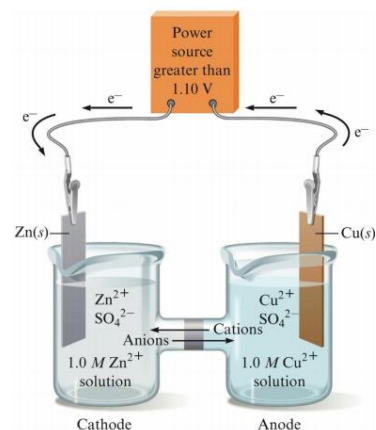


## Koncentracijska odvisnost redoks potenciala

$$U = U^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[RED_1][OKS_2]}{[OKS_1][RED_2]} = U^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

Nerstonova enacba:

$$U = U^0 - \frac{0.0592}{z} \log Q$$



## Korozija

Je nezaželena posledica redoks reakcije oksidacije železa.

Možna zaščita:

- Zaščitna plast barve ali proti koroziji odporne kovine
- Žrtvena katoda  
Pri železu je to lahko cink. Pri galvanizaciji damo zaščitno plast cinka na jekleno površino, cink je bolj aktivna kovina, ki lažje oksidira torej deluje kot katoda.

## Praktična uporaba redoks reakcij

Antiseptiki in dezinfekcijska sredstva

Belila in odstranjevalci madežev

Baterije in akumulatorji

## Baterije in akumulatorji

- **Klasični Lechlanchejev »suhi člen«**  
Ohišje iz cinka (anoda), grafitna katoda z elektrolitom (pasta  $\text{MnO}_2$ ) vmes
- **Alkalne baterije**  
Elektrolit: KOH ali NaOH Anoda: Cd, In, Al Katoda: Cu, De, Pb
- **Nikelj-kovinski hibridi**
- **»Litij ionske« baterije**
- **Svincev akumulator**  
Katoda je Pb prevlečen s  $\text{PbO}_2$ , anoda pa Pb  
Celokupna reakcija:  
 $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

## Gorivna celica

Na osnovi kemijske reakcije proizvaja električno energijo. Pri gorivni celice za razliko od baterije reaktante dovajamo od zunaj. Pri bateriji elektrode reagirajo, pri gorivni celici pa imajo le katalitično vlogo.

## Faradayevi zakoni elektrolize

1. Masa snovi, ki se bo izločila med elektrolizo, je sorazmerna množini pretečene elektrenine  
**Naboj enega mola elektronov znaša 96480 As/mol = F (Faradayeva konstanta)**
2. Število molov elektronov, ki so potrebni za izločanje snovi, je odvisno od naboja iona

$$Q = It = nzF$$

I – električni tok (A)

t – čas (s)

n – množina snovi

z – naboj iona

F – Faradayeva konstanta